

# Nachweis und Bestimmung von Vanillin in Branntweinen

Autor(en): **Fellenberg, Th. von / Schaffer, F.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **13 (1922)**

Heft 1-2

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-984080>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Nachweis und Bestimmung von Vanillin in Branntweinen.

Von Dr. Th. von FELLENERG.

(Aus dem Laboratorium des Eidgenössischen Gesundheitsamtes,  
Vorstand: Prof. Dr. F. Schaffer.)

Seit einiger Zeit werden in einigen kantonalen Laboratorien ab und zu Branntweine, besonders Cognac, wegen Vanillingehalt beanstandet, von welchen die Verkäufer des bestmündesten behaupten, ein Zusatz dieses Aromastoffes sei ausgeschlossen.

Teils wurde geltend gemacht, die Methoden zum Nachweis des Vanillins seien unzuverlässig. Es könnten andere ähnlich riechende Aromastoffe in den Spirituosen auftreten. Andererseits wurde behauptet, das nachgewiesene Vanillin stamme aus dem Holz der Fässer, Eichenholz, speziell das bei der Cognacbereitung verwendete Holz von Limousin enthalte stets Vanillin. Von Seiten eines französischen Chemikers wurde gar verlangt, es sollte nicht der vanillinhaltige, sondern der vanillinfreie Cognac beanstandet werden, denn Vanillin sei ein natürlicher Bestandteil des Cognacs und komme schon im verwendeten Wein vor. Es wurde auch auf eine Arbeit von *Ordonneau*<sup>1)</sup> aus dem Jahre 1903 verwiesen, welche uns leider nur bruchstückweise vor Augen kam. Es lagen uns nur die beiden ersten und die beiden letzten Seiten der 17 Seiten starken Abhandlung vor. Danach würde in den Weinen ein dem Vanillin ähnlicher (analogue) oder damit identischer Körper vorliegen.

Bei der Verarbeitung von 5 Hektoliter Drusen aus der Charente erhielt *Ordonneau* schliesslich 0,05—0,07 g eines Oeles mit starkem vanillinartigem Geruch, der wahrscheinlich von Vanillin herrührte.

Es trat nun die Aufgabe an uns heran, das Verfahren des Lebensmittelbuches zum Nachweis des Vanillins nachzuprüfen um festzustellen, ob es auch wirklich zuverlässig sei. Dieses Verfahren wurde seinerzeit von mir als Mitglied der Kommission zur Revision des Kapitels Spirituosen des schweizerischen Lebensmittelbuches empfohlen. Zu einer sehr eingehenden Prüfung reichte die Zeit damals nicht aus. Auch liess sich nicht voraussehen, dass der Sache später eine so grosse Tragweite zukommen würde.

Immerhin wurden eine Anzahl Branntweine geprüft und festgestellt, dass sehr geringe Mengen zugesetztes Vanillin sich auffinden lassen.

Das Verfahren besteht im Abdestillieren des Branntweins, Ausäthern des Rückstandes, Ueberführen in die Bisulfitverbindung, Zersetzen derselben, Ausäthern des Vanillins, Abdampfen des Aethers und Prüfung des Rückstandes durch den Geruch und durch die orangerote Färbung, welche Vanillin mit Phloroglucin und Salzsäure liefert.

<sup>1)</sup> Le bouquet des vins et l'essence de moisissure.

Die Farbenreaktion soll dazu dienen, die Menge des Vanillins einigermaßen abzuschätzen. Sehr schwache Färbungen sollen vernachlässigt werden, da Spuren von Vanillin aus dem Holz stammen können.

Heute stelle ich mich zu diesem Verfahren folgendermassen:

1. Die Geruchprobe mag möglicherweise in gewissen Fällen täuschen. Es ist vielleicht möglich, gelegentlich einen aromatischen, etwa an Benzoeharz oder Tolubalsam erinnernden Geruch, der anderswoher stammt, für Vanillin zu halten, besonders, wenn man Vanillin sucht und nicht die reine Substanz zum Vergleichen heranzieht. Auch lässt sich durch den Geruch die Menge des Vanillins in keiner Weise abschätzen; er kann auch durch andere Aromastoffe stark beeinflusst werden. Es ist daher sehr wünschenswert, zur Bestätigung eine Farbenreaktion zu benützen.

2. Die empfohlene Phloroglucin-Salzsäurereaktion ist leider für unsere Zwecke ungeeignet, da in sehr vielen Fällen in unsern Rückständen mit diesem Reagens eine himbeerrote Färbung auftritt, welche die orangerote Vanillinreaktion vollständig verdeckt oder gar mit ihr verwechselt werden kann. Ist der Farbton nicht genau derselbe, wie bei der Vergleichsprobe mit reinem Vanillin, so lassen sich aus der Reaktion überhaupt keine Schlüsse ziehen.

Es ergibt sich hieraus die Notwendigkeit, das Verfahren zu modifizieren. Man dachte in erster Linie an eine weitere Reinigung des Rückstandes durch Sublimation. Um auch die kleinsten Mengen fassen zu können, konstruierte man sich einen Mikrosublimationsapparat. In einen erhitzten Objektträger wurde mit einer kegelstumpfförmigen Elektrodenkohle eine Vertiefung von ca. 1 cm Durchmesser und 1—2 mm Tiefe eingedrückt. Dies bildet den Rezipienten für die zu sublimierende Substanz. Als Vorlage und Kühler zugleich setzt man ein unten ganz schwach konkav geschmolzenes, ca. 1 cm hohes Stück eines Reagensglases auf, dessen unterer Rand mit Schmirgel eben geschliffen ist, um einen guten Abschluss zu ermöglichen. Der Aetherabdampfrückstand wurde in einigen Tropfen Wasser gelöst, diese in den Rezipienten gebracht, auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand sogleich bei geringer Hitze (ca. 20 cm über dem 1 cm hohen Zündflämmchen eines Sparbrenners) sublimiert. Im Sublimat war meist der Vanillingeruch reiner als im Abdampfückstand selbst.

Das Sublimat wird nun seiner Menge nach abgeschätzt, was natürlich nur möglich ist, wenn man eine Sublimation mit reinem Vanillin daneben ausgeführt hat. Ist das Sublimat nicht sichtbar oder ist nur ein leichter Hauch zu sehen, so sind jedenfalls nur sehr geringe Mengen vorhanden. Man mikroskopiert nun das Sublimat. Meistens sieht man bei Anwesenheit von Vanillin unterkühlte Tröpfchen, die bald an einzelnen Stellen, besonders am Rand in tannenzweigartig angeordneten

monoklinen Nadeln oder Tafeln zu kristallisieren beginnen. Gelegentlich sind die Kristalle auch erst nach Stunden zu sehen. Bei grösseren Mengen sind auch schon von Auge sichtbare, strahlig angeordnete, dem Glas fest aufsitzende Kristalle, gelegentlich auch daran anschliessend einzelne in die Luft stehende Nadeln und Büschel vorhanden. Zum Schluss wird mit dem Sublimat jeweilen die Farbenreaktion vorgenommen.

Als nun quantitative Versuche mit reinem Alkohol unter Zusatz von Vanillin ausgeführt wurden, zeigte es sich, dass beim Abdampfen der wässrigen Lösung auf dem Wasserbad ein grosser Teil des Vanillins verloren gehen kann. Sind sehr geringe Vanillinmengen vorhanden, so kann bei nicht sehr sorgfältigem Erhitzen sogar alles verloren gehen, wenigstens, wenn man von reinen alkoholischen Vanillinlösungen ausgeht. Bei Branntwein ist der Verlust geringer, da das Vanillin in amorphen fremden Substanzen eingebettet ist. Immerhin war es ausgeschlossen, auf diesem Wege zu genauen Resultaten zu gelangen. Man muss statt der wässrigen Lösung die ätherische verdampfen und sublimieren. Es ist aber unmöglich, dies an unserm Mikrosublimationsapparat auszuführen, da die Aetherlösung sich sofort auf dem ganzen Objektträger ausbreiten würde. Man ging deshalb dazu über, den Aether in einem kleinen Uhrglas von 4 cm Durchmesser bei gelinder Wärme zu verdampfen und den Rückstand gegen ein etwas flacheres und grösseres mit Eis gefülltes Uhrglas zu sublimieren.

So lässt sich nun die Sublimation praktisch quantitativ gestalten. Immerhin nimmt das Sublimat auf dem Uhrglas eine grössere Oberfläche ein und ist daher makro- und mikroskopisch schwerer wahrnehmbar. Bei kleinen Vanillinmengen sind hier nicht leicht Kristalle wahrzunehmen.

Die Sublimate aus dem Rückstand der wässrigen Lösung sind in der Regel reiner als die aus ätherischer Lösung. Das rührt daher, dass Aromastoffe, welche mit Wasserdampf leichter flüchtig sind als Vanillin, beim Abdampfen entweichen. Dies ist auch der Grund, weshalb ich das Sublimieren mit Hilfe des Mikrosublimierapparates hier angeführt habe. Man wird vielleicht in gewissen Fällen gerne die Operation in diesem Apparate wiederholen, um den vorher vielleicht etwas unbestimmten Vanillingeruch deutlicher zum Ausdruck zu bringen. Nur muss man sich der Verluste bewusst sein, welche dies Verfahren mit sich bringt.

Unser auf dem Uhrglas befindliches Sublimat wird mit Aether in ein Reagensglas gespült und der Aether verdampft. Oft riecht man jetzt das Vanillin reiner als vorher am Uhrglas, wo gelegentlich aus dem Holz der Fässer stammende leder- oder rindenartige Gerüche den Geruch des Vanillins etwas verdeckt haben.

Mit dem Verdampfungsrückstand führte man die Phloroglucinreaktion aus. Bei einer Anzahl von Branntweinen trat sie rein auf und konnte durch Vergleichen mit Vanillinlösungen bestimmten Gehaltes genau be-

stimmt werden, obschon der bei der Sublimation verbleibende Rückstand mit unserm Reagens eine starke Himbeerrotfärbung gab. In andern Fällen enthielt aber auch das Sublimat eine die Himbeerrotfärbung liefernde Komponente. Die Färbung war dann etwa orangerot mit einem Stich ins Himbeerrote. Hier konnte also nur eine Höchstgrenze für den Vanillingehalt bestimmt werden. Der wirkliche Gehalt war etwas tiefer. Es kam aber auch vor, dass der Farbton so stark verschoben war, dass eine Bestimmung unmöglich wurde. Als nun unser 95%iger Alkohol gleich behandelt wurde, trat hier eine ausserordentlich starke Himbeerrotfärbung auf, viel stärker, als bei irgend einem der untersuchten Branntweine.

Somit war selbst im Sublimat die Phloroglucinreaktion unzuverlässig. Man machte nun zahlreiche Versuche, sei es durch Absorption, sei es durch chemische Eingriffe, den störenden Begleitkörper zu entfernen.

Absorption mit Tierkohle entfernt ihn leicht, aber das Vanillin damit, Holzkohle, Kieselguhr und Talk absorbierten weder den störenden Körper, noch das Vanillin.  $\text{NaHCO}_3$  entzieht ihn recht unvollständig der ätherischen Lösung, aber zugleich auch einen gewissen Teil des Vanillins.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nimmt beides mit gleich grosser Leichtigkeit aus dem Aether auf. Dass durch Bisulfit keine Trennung möglich ist, ergibt sich aus dem Analysengang. Kalte Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oxydiert den Körper; aber es lassen sich nicht leicht Bedingungen finden, unter denen er vollständig zerstört und das Vanillin nicht zugleich oxydiert wird.

Man suchte nun nach einer andern, womöglich typischen Farbenreaktion und stiess in der Literatur auf diejenige von *F. X. Mærk*<sup>2)</sup>. Die Vanillinlösung wird mit einem geringen Ueberschuss von Bromwasser versetzt, so dass nach dem Umschütteln noch Bromgeruch vorhanden ist. Dann wird allmählig eine 1%ige Eisenvitriollösung zugegeben, wobei eine bläulichgrüne Färbung auftritt, die an Intensität zunimmt, bis das Maximum erreicht ist. Der Farbstoff kann, was *Mærk* nicht angibt, mit Amylalkohol ausgezogen werden. Trennt man die graublau Amylalkoholschicht ab und versetzt sie mit  $\text{NH}_3$ , so schlägt die Farbe nach rot um. Zur kolorimetrischen Vergleichung eignet sich die Amylalkohollösung nicht, da sie nach ziemlich kurzer Zeit abblasst. Die wässrige Lösung ist hingegen haltbar und kann mit Wasser verdünnt werden. Die Farbenintensität ändert sich dann proportional dem Gehalt. Hingegen kann die Extraktion mit Amylalkohol und der Farbenumschlag mit Ammoniak zur weitem Bestätigung des Vanillinnachweises dienen.

Als nun diese Reaktion auf 100 cm<sup>3</sup> unseres 95%igen Alkohols angewendet wurde, trat nicht die geringste Färbung auf, während anderer-

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. anal. Chem. 1893, **32**, 242.

seits schon Mengen von  $\frac{1}{100}$  mg Vanillin eine schwache Bläuung verursachen. Andererseits liessen sich kleine, dem Alkohol zugesetzte Vanillinmengen deutlich erkennen. Das war nun ein unerwartetes Resultat; denn ein ganz leichter, vanillinartiger Geruch war aufgetreten. Man hatte deshalb eine schwache Reaktion erwartet. Es lag also entweder eine Täuschung des Geruchs vor oder die durch den Geruch wahrnehmbare Menge war so ausserordentlich klein, dass sie durch die *Mærk'sche* Reaktion nicht mehr wahrgenommen werden konnte. Nun ist die *Mærk'sche* Reaktion gut 10—20 Mal weniger empfindlich als die Phloroglucin-Salzsäurereaktion. Letztere gibt mit  $\frac{1}{1000}$  mg Vanillin noch eine recht deutliche Färbung. Ich betrachte diese geringere Empfindlichkeit als einen günstigen Umstand; man wird eher vor ungerechtfertigten Beanstandungen bewahrt bleiben. Da  $\frac{1}{1000}$  mg Vanillin, wenn der Geruch nicht durch besonders ungünstig wirkende fremde Aromastoffe verdeckt wird, noch deutlich zu riechen ist, halte ich es für möglich, dass unser 95%iger Alkohol Vanillinmengen in dieser Grössenordnung, etwa zwischen  $\frac{1}{1000}$  und  $\frac{1}{200}$  mg in  $100\text{ cm}^3$  enthält, also jedenfalls weniger als 0,1 mg im Liter. Wegen so geringer Spuren Vanillin sollte man einen Branntwein meiner Meinung nach nicht beanstanden. Neben dem Geruch sollte stets eine deutliche *Mærk'sche* Reaktion wahrnehmbar sein.

Da unsere Aufgabe nur durch quantitative Bestimmungen zu lösen war, wurde der Analysengang vor allem in seine einzelnen Phasen zerlegt und untersucht, wie viel vom zugesetzten Vanillin jedesmal wieder gewonnen werden konnte. Dabei wurden die Mengenverhältnisse etwas genauer präzisiert, als es im Lebensmittelbuch angegeben ist. Man begnügte sich mit je 2-maligem, statt 3-maligem Waschen mit Wasser bzw. Aether, da dies auch genügt, besonders, da ja nachher noch die weitere Reinigung durch Sublimation folgt. Zur Bestimmung verwendete man die Phloroglucin-Salzsäurereaktion, da die Reaktion von *Mærk* mir damals noch nicht bekannt war.

1. *Aetherextraktion von Vanillin.* Man löst 0,1 mg sublimiertes Vanillin in  $10\text{ cm}^3$  Wasser, schüttelte die Lösung in einem  $50\text{ cm}^3$  fassenden Scheidetrichter (Tropftrichter mit gekürztem Auslaufrohr) 300 Mal mit  $10\text{ cm}^3$  Aether, trennt die Schichten und schüttelt die wässrige Lösung nochmals mit demselben Volumen Aether in gleicher Weise aus. Der Aether wird abgedampft und das im Rückstand enthaltene Vanillin bestimmt. Man findet 0,0077 mg, also 7,7%. Es lässt sich berechnen, dass in der wässrigen Lösung noch ca. 8% von dieser Menge, also etwa 0,0006 mg geblieben sind. Zusammen sind somit nach der ersten Extraktion 0,0083 mg oder ca. 8% in der wässrigen Lösung geblieben und 92% in den Aether übergegangen.

2. *Destillation mit verdünntem Alkohol.* 1 mg Vanillin wird in  $100\text{ cm}^3$  40%igem reinem, vanillinfreiem Alkohol gelöst und der Al-

kohol aus einem 400 cm<sup>3</sup> Kolben mit Kugelaufsatz auf 10 cm<sup>3</sup> abdestilliert; das Destillat wird nochmals auf 10% abdestilliert und der dabei erhaltene zweite Rückstand mit demselben Volumen Aether extrahiert und in der Aetherlösung das Vanillin bestimmt. Man findet 0,0042 mg Vanillin. Da beim Ausäthern 8% verloren gegangen sind, so sind in Wirklichkeit 0,046 mg oder 4,6% in dem 2. Destillationsrückstand vorhanden. Uebergegangen sind bei der 2. Destillation nur noch ca. 5% dieser Menge, also 0,0025 mg = 0,25% des ursprünglich vorhandenen Vanillins. Daraus ergibt sich, dass bei jeder Destillation ca. 5% übergehen und 95% im Rückstand verbleiben. Dies gilt für die Destillation von 40%igem Alkohol, falls 90% der Flüssigkeitsmenge überdestilliert werden. Bei höherprozentigem Alkohol muss etwas mehr Vanillin im Rückstand bleiben, da Vanillin mit Alkoholdämpfen weniger flüchtig ist als mit Wasserdämpfen. Der Unterschied ist aber jedenfalls zu gering, um in Betracht zu fallen.

3. *Reinigung durch die Bisulfitverbindung.* Man führt hier den Teil der Analyse aus, der zwischen die Destillation und die Sublimation fällt. 0,5 mg Vanillin werden in 10 cm<sup>3</sup> Aether gelöst und mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser 300 Mal geschüttelt. Man wäscht die Aetherlösung nach dem Abtrennen noch 2 Mal mit 2 cm<sup>3</sup> Wasser durch 100-maliges Schütteln. Dann schüttelt man sie 5 Minuten lang mit 3 cm<sup>3</sup> gesättigter (ca. 40%iger) Natriumbisulfitlösung, wäscht letztere 2 Mal mit 2 cm<sup>3</sup> Aether, zersetzt sie im Reagensglas vorsichtig mit 3 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, spült den Scheidetrichter mit 1 cm<sup>3</sup> Wasser nach, kocht die Lösung vorsichtig auf, kühlt sie ab, schüttelt sie 300 Mal mit demselben Volumen Aether, wäscht die Aetherlösung 2 Mal mit 1 cm<sup>3</sup> Wasser, trocknet sie mit einem Stückchen CaCl<sub>2</sub>, verdampft den Aether und prüft den Rückstand. Man findet 0,38 mg oder 76% der angewendeten Menge.

Der Verlust ist etwas gross: 8% sind anfangs in der wässrigen Lösung geblieben, ein weiterer Teil wurde durch die verschiedenen Auswaschungen entfernt. In der Aetherlösung nach dem Abtrennen der Bisulfitlösung fand man noch 4,4%. Durch längere Einwirkung wäre dieser Betrag wohl noch vermindert worden, falls nicht etwa die Bisulfitverbindung des Vanillins selbst etwas löslich in Aether ist. Ein längeres Ausschütteln wollte ich aber vermeiden, um die Methode nicht unnötig zu komplizieren, da ja bei kolorimetrischen Bestimmungen doch nicht die allergrösste Genauigkeit zu erwarten ist.

4. *Sublimation.* Man verdampft ätherische Vanillinlösungen, welche 0,5 und 0,25 mg Vanillin enthalten, in Uhrgläsern von 4 cm Durchmesser und sublimiert gegen mit Eiswasser gefüllte Uhrgläser von 5 cm Durchmesser, indem man alle 10 Minuten die Vorlage wechselt so lange noch etwas sublimiert und noch Vanillingeruch auftritt, d. h. 2—3 Mal. Die Sublimate werden mit Aether in ein Reagensglas gespült, der Aether

verdampft und der Rückstand geprüft. Man findet 80, 85, 80, 82% der angewendeten Menge.

*Berechnung der Ausbeute:*

Im Destillationsrückstand des 40%igen Branntweins bleiben 95%  
 Die Reinigung über die Bisulfitverbindung ergibt 76% oder vom  
 ursprünglichen 72%  
 Nach der Sublimation erhält man 82% oder vom ursprünglichen 58%.

*Ganzer Analysengang* unter Verwendung von 1 mg Vanillin in 100 cm<sup>3</sup> 40%igen Alkohols. Man findet 0,54 mg oder 54%.

Dasselbe mit 0,1 mg in 100 cm<sup>3</sup> Alkohol. Man findet 0,48 mg oder 48%.

Der aus den einzelnen Phasen des Analysenganges berechnete Wert ist um einige % höher als die gefundenen Werte. Das kann natürlich daher rühren, dass sich dort gewisse Fehler summiert haben. Die gefundenen Werte liegen um 50% herum. Zur Berechnung multiplizieren wir daher den gefundenen Vanillingehalt mit 2, um den wirklichen Gehalt zu finden.

Wir treten nun der Frage näher, ob und in welcher Menge Vanillin aus dem Holz der Fässer in den Cognac gelangen kann. Nach *Abderhaldens* biochemischen Handlexikon kommt Vanillin in der Holzsubstanz der meisten Pflanzen vor. Es war daher anzunehmen, dass es auch im Eichenholz vorhanden sei. Von grösstem Interesse ist es nun zu wissen, mit welchen Mengen wir hier etwa zu rechnen haben.

Zu unsern Versuchen kochten wir je 100 g Hobelspäne mit der 15-fachen Menge Alkohol von ca. 70%, der natürlich auf Vanillinfreiheit geprüft worden war, am Rückflusskühler eine Stunde lang. Dann wurde die Lösung abgegossen bis auf einen kleinen Rest abdestilliert, dieser filtriert und mit demselben Volumen Aether ausgeschüttelt, wobei zur Trennung der Schichten ein Zentrifugieren notwendig war. Dann wurde wie gewohnt weiter verarbeitet.

Die ersten Versuche wurden mit Hilfe unseres Mikrosublimationsapparates ausgeführt, wo also der letzte Aetherrückstand mit einigen Tropfen Wasser aufgenommen und dieses auf dem Wasserbad unter Verlust verdampft wird.

Man erhielt in einem Eichenholz aus der Charente, welches uns von einem Spirituosenhändler zur Verfügung gestellt worden war, ein Sublimat, welches nach der Phloroglucinreaktion nach Verdoppeln des direkt erhaltenen Wertes auf 0,04 mg Vanillin in 100 g Holz geschätzt wurde.

Bei einem Eichenholz aus dem Emmental erhielt man 0,02 mg in 100 g Holz.

Beide Werte müssen zu niedrig sein, da sich ja, wie wir gesehen haben, Vanillin auf dem Wasserbade in erheblichem Masse verflüchtigt.



Später wurden die beiden Holzsorten nochmals verarbeitet, diesmal unter Verwendung von Uhrgläsern zur Sublimation nach Verdunsten der ätherischen Lösung. Man fand bei dem Eichenholz aus der Charente 0,5 mg, bei dem aus dem Emmental 0,2 mg in 100 g Holz.

Die Färbungen mit Phloroglucin-HCl waren aber in beiden Fällen bedeutend rotstichiger als der Typ; die Resultate sind also zu hoch. Bei den ersten beiden Versuchen war die richtige Färbung erhalten worden, da der störende Körper, welcher die Himbeerfärbung des Sublimates verursacht, sich auf dem Wasserbade vollständig verflüchtigt hatte.

Als ich dann schliesslich auf die *Mærk'sche* Reaktion verfallen war, wiederholte ich den Versuch mit dem Eichenholz aus der Charente und fand 0,17 mg Vanillin in 100 g Holz.

Ein anderes Holz mit der Bezeichnung «Bois de chêne de Limousin», welches mir der bernische Kantonschemiker, Herr Dr. von Weber, zur Verfügung stellte, ergab gar 0,6 mg Vanillin in 100 g Holz.

In beiden Fällen wurde der blaugrüne Farbstoff mit Amylalkohol ausgezogen und nach dem Abtrennen der wässrigen Schicht mit einem Tropfen Ammoniak versetzt. Es trat die erwähnte Rotfärbung auf.

Diese beiden Resultate halte ich für durchaus einwandfrei. Der Geruch des Sublimates war jeweilen holz- oder lederartig; der Vanillin-geruch war nicht ohne weiteres zu erkennen. Liess man aber das Uhrglas einige Zeit stehen, so trat der Geruch ein bischen hervor. Noch deutlicher wurde er, als das Sublimat mit Aether in ein Reagensglas gespült und der Aether verdampft worden war.

Im Sublimat liessen sich in keinem Falle bei Holz Kristalle erkennen. Es war ein von Auge sichtbarer, geringer Hauch vorhanden, der unter dem Mikroskop als aus Tröpfchen bestehend erkannt wurde und neben dem Vanillin noch anderes enthielt.

Um einen Anhaltspunkt zu erhalten, welche Mengen Eichenholz etwa einem Liter Cognac entsprechen, wurde in den beiden französischen Eichenhölzern der Extrakt bestimmt durch Verdampfen eines kleinen Teiles des alkoholischen Auszuges. Man fand in 100 g Holz 10,36 und 7,31 % Extrakt.

Da man auf 1 Liter Cognac wohl höchstens 0,5 g zuckerfreies, aus dem Holz stammendes Extrakt rechnen kann, würden 100 g Holz 20,7 und 14,6 Liter Cognac entsprechen.

In einem Liter Cognac wären dann, wie sich leicht berechnen lässt, 0,008 und 0,041 mg aus dem Holz stammendes Vanillin vorhanden. Diese Menge dürfte also in einem Branntwein nicht beanstandet werden. Ja, man muss wohl die Grenze noch etwas höher stecken, vielleicht auf 0,1 mg im Liter, da ja auch Eichenhölzer mit noch etwas mehr Vanillin vorkommen dürften.

Wir haben nun die Frage geprüft, ob Vanillin im Wein nachzuweisen sei. Dazu wurde ein südfranzösischer Weisswein, Picpoul sup. 1921 mit

10% Alkohol verwendet, ein Wein, der in Bezug auf die Herkunft den Weinen aus der Charente, welche zur Cognacbereitung dienen, nahe steht.

1 Liter des Weines wurde auf 200 cm<sup>3</sup> abdestilliert, der Rückstand 4 Mal mit 50 cm<sup>3</sup> Aether ausgezogen, die vereinigten Auszüge auf 30 cm<sup>3</sup> abdestilliert und auf gewöhnliche Weise weiter verarbeitet. Man erhielt diesmal ein beträchtliches Sublimat. Unter dem Mikroskop waren derbe, teilweise zu Drusen vereinigte Kristalle zu sehen. Der Körper bestand aus Bernsteinsäure. Der Geruch des Sublimates war brenzlich, nicht an Vanillin erinnernd. Man erhielt eine ganz schwache Farbenreaktion, welche 0,037 mg Vanillin entsprach. Der Farbstoff verhielt sich beim Ausschütteln mit Amylalkohol und Versetzen der Lösung mit Ammoniak normal. Die minimale, gefundene Vanillinmenge stammt ohne Zweifel aus dem Holz des Fasses.

Das Destillat unseres Weines wurde nun nochmals destilliert und der Rückstand untersucht. Man konnte kein Vanillin darin nachweisen, wie es nicht anders zu erwarten war. Es hätten ja nur etwa 0,002 mg darin sein können, eine Menge, welche unsere Reaktion nicht mehr anzeigt.

Die Behauptung, dass Vanillin im Wein vorkomme, muss demnach dahin berichtet werden, dass auch hier, wie im Cognac nur die kleine Menge vorkommt, welche während der Lagerung aus dem Holz der Fässer ausgezogen wird. Diese Menge kommt aber für das Destillat, den Cognac, gar nicht in Betracht, da sie so gut wie vollständig im Rückstand verbleibt.

Eingangs wurde erwähnt, dass *Ordonneau* aus 1 Hektoliter Drusen 50—70 mg eines öligen, nach Vanillin riechenden Körpers erhalten habe, welcher aus dem Wein stammen sollte. Auch hier halte ich dafür, dass der Vanillingehalt dieses Extraktes aus dem Holz stammte.

Man untersuchte nun eine Anzahl Branntweine, welche grösstenteils aus dem Laboratorium des bernischen Kantonschemikers stammten und teilweise als vanillinhaltig beanstandet worden waren. Ungefähr die Hälfte ist nach dem verlustreichen Verfahren des Eindampfens der wässrigen Lösung und nachheriger Mikrosublimation untersucht worden; die übrigen wurden nach Eindunsten der ätherischen Lösung zwischen Uhrgläsern sublimiert. Davon wurden 2 noch nach der Vanillin-Salzsäurereaktion gemessen und erst die übrigen nach der *Mærk'schen* Reaktion. Erst die letzteren Resultate sind richtig; die frühern führe ich an, weil sie doch auch einige Anhaltspunkte gewähren. Leider war das meiste Material aufgebraucht, als die Methode fertig ausgearbeitet war.

Die 3 Serien werden nacheinander zur Darstellung gebracht. Verarbeitet wurden meist 100—200 cm<sup>3</sup> Branntwein, nur bei dem Feinsprit Nr. 1, welchen uns das eidgenössische Alkoholamt zur Verfügung stellte, konnte ein ganzer Liter in Arbeit genommen werden.

Bezeichnung	Geruch	Aussehen des Sublimats		mg Vanilin im L.
		makroskopisch	mikroskopisch	

1. Serie. Eindampfen der wässrigen Lösung, Sublimieren im Mikrosublimationsapparat.

1. Feinsprit Ia . . . . .	—	unsichtbar	unsichtbar	0
2. Cognac . . . . .	unsicher	»	»	0
3. Eau-de-vie de Cognac . .	Spur	»	»	0
4. Cognac . . . . .	+	»	»	0,04
5. Weindestillat aus der Charente . . . . .	+	schöne Kristalle	schöne Kristalle	1,0
6. Rhum Martinique . . . . .	+	sichtbar	kristallisiert	0,6
7. Cognac fine Champagne . .	+	sichtbar	nicht kristallisiert	1
8. Cognac, eau-de-vie de vin .	+	schöne Kristalle	schöne Kristalle	6

2. Serie. Eindampfen der ätherischen Lösung, Sublimieren zwischen Uhrgläsern, Phloroglucin-HCl-Reaktion.

9. Cognac . . . . .	undeutlich	unsichtbar	undeutlich kristallisiert	0,12
10. Cognac fine Champagne . .	+	sichtbar	nicht kristallisiert	0,7

3. Serie. Anwendung der Reaktion von *Mærk*.

11. Weindestillat . . . . .	—	unsichtbar	unsichtbar	0
12. Weindestillat . . . . .	—	»	»	0
13. Cognac fine Champagne . .	—	»	»	0
14. Cognac façon . . . . .	—	»	»	0
15. Rhum façon . . . . .	—	»	»	0
16. Cognac fin . . . . .	+	Spur	einige Kriställchen	0,1
17. Cognac . . . . .	unsicher	unsichtbar	unsichtbar	0,1
18. Weindestillat aus der Charente . . . . .	+	schöne Kristalle	schöne Kristalle	5,0
19. Cognac fin bois . . . . .	+	» »	» »	12,0
20. Cognac, eau-de-vie de vin .	+	» »	» »	13,4

Die Werte der 1. Serie sind zu niedrig; ganz besonders trifft dies für Nr. 5 zu, das Weindestillat aus der Charente. Weil hier der Auszug ausser dem zugesetzten Vanillin fast nichts enthielt, konnten sich beim Eindampfen auf dem Wasserbad  $\frac{4}{5}$  der Gesamtmenge verflüchtigen; denn das Destillat ist dasselbe wie Nr. 18. Verhältnismässig geringer ist der Verlust bei Nr. 8. Es ist dies dasselbe Produkt wie Nr. 20. Hier ist etwas über die Hälfte des Vanillins verloren gegangen.

Die Farbenreaktion gab bei dieser Serie in der Regel genau oder nahezu genau dem Typ entsprechende Färbungen, weil der störende Körper sich verflüchtigt hatte.

Die Werte der 2. Serie sind zu hoch, bei Nr. 9 ist die Farbe zu rotstichig, bei Nr. 10 etwas gelblicher als der Typ, ein Fall, den wir sonst nirgends beobachtet haben.

Die 3. Serie enthält die richtigen Werte. Nr. 11 und 12 zeigen, wie ja zu erwarten war, dass reine Weindestillate vanillinfrei sind. Das Destillat Nr. 18, welches von einem Spirituosenhändler dem bernischen Kantonschemiker als rein und direkt aus der Charente bezogen bezeichnet wurde, ist unseres Erachtens bestimmt mit Vanillin versetzt worden.

Es scheint uns, dass von der 3. Serie bei Nr. 16 und 17 die gefundenen Mengen von 0,1 mg pro Liter sehr wohl aus dem Holz der Fässer oder sonstwie auf natürliche Weise in den Branntwein gelangt sein können. Diese beiden Cognacs sind somit nicht zu beanstanden. Die 3 letzten Produkte mit 5—13,4 mg Vanillin pro Liter sind hingegen unbedingt mit diesem Aromastoff versetzt worden.

Ueber die 1. Serie will ich mich in dieser Hinsicht nicht aussprechen wegen der Unsicherheit, welche diesen Versuchen anhaftet. Es könnte dort das eine oder andere Produkt Vanillin enthalten haben, welches sich auf dem Wasserbad vollständig verflüchtigt hätte.

Dass es gar nicht so ferne liegt, dass französische Branntweine zugesetztes Vanillin enthalten, geht aus dem Dekret der französischen Regierung vom 19. August 1921 betreffend Weine, Schaumweine und Branntweine<sup>3)</sup> hervor, wonach den künstlichen Branntweinen Aromastoffe, wie Vanillin zugesetzt werden dürfen. Treffen wir also auf einen Cognac mit so hohem Vanillingehalt, wie wir sie in einigen Fällen gefunden haben, so dürfte der Verdacht berechtigt sein, dass es sich entweder um künstlichen Cognac oder um einen Verschnitt von echtem mit künstlichem handelt. Einem echten Cognac darf man weder Vanillin zusetzen, noch ist dies notwendig.

Zum Schluss mag die Methode der Vanillinbestimmung zusammenhängend beschrieben werden.

100 cm<sup>3</sup> Branntwein werden unter Verwendung eines Kugelaufsatzes bis auf 10 cm<sup>3</sup> abdestilliert; der Rückstand wird in einem 50 cm<sup>3</sup> fassenden Scheidetrichterchen 300 Mal mit 10 cm<sup>3</sup> Aether geschüttelt. Die wässrige Lösung wird abgelassen. Hat sich eine Emulsion gebildet, so zentrifugiert man. Die Aetherlösung wird 2 Mal mit 2 cm<sup>3</sup> Wasser unter 100-maligem Schütteln gewaschen, sodann mit 3 cm<sup>3</sup> gesättigter (40%iger) Natriumbisulfitlösung versetzt und 5 Minuten lang (nach der Uhr) geschüttelt. Dann trennt man die Aetherlösung ab, wäscht die wässrige Lösung 2 Mal mit je 2 cm<sup>3</sup> Aether, indem man wieder je 100 Mal schüttelt. Dann lässt man die Lösung in ein geräumiges Reagensglas fließen, spült den Scheidetrichter mit 3 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1 Vol.), lässt die Säure vorsichtig portionenweise unter Schütteln zu der Bisulfitlösung fließen und spült den Trichter mit 1 cm<sup>3</sup> Wasser nach. Darauf erhitzt man die Lösung zum Kochen, kühlt sie ab, bringt sie in den inzwischen gewaschenen Scheidetrichter zurück und schüttelt sie 300 Mal

<sup>3)</sup> Annales des falsifications et des fraudes, 1921, 14, 417—431, speziell S. 429.

mit derselben Menge (7 cm<sup>3</sup>) Aether. Nach dem Abtrennen der wässrigen Schicht wäscht man den Aether 2 Mal mit 1 cm<sup>3</sup> Wasser, trocknet ihn mit einem Stücklein geschmolzenes Chlorcalcium und verdampft ihn portionenweise in einem Reagensglase im schwach erwärmten Wasserbade bis auf ca. 1 cm<sup>3</sup>. Diesen letzten Rest der Flüssigkeit giesst man in ein Uhrglas von 4 cm Durchmesser und spült das Reagensglas mit einigen Tropfen Aether nach. Der Aether wird bei gelinder Wärme verdampft und der Rückstand sublimiert. Dazu bedeckt man das Uhrglas mit einem weniger gewölbten von 5 cm Durchmesser, welches mit Eis gefüllt wird und erhitzt mit der etwa 1 cm hohen Zündflamme eines Sparbrenners aus der Distanz von etwa 15 cm. Die Sublimationstemperatur mag ca. 120° betragen. Nach 10—15 Minuten wechselt man die Vorlage, giesst das Eiswasser aus und überzeugt sich durch den Geruch, sowie makroskopisch und mikroskopisch von der An- oder Abwesenheit von Vanillin.

Ist ein sichtbares Sublimat entstanden, so erhitzt man weiter und wechselt wieder die Vorlagen nach 10 Minuten, bis weder im Sublimat, noch im Rückstand mehr ein Geruch von Vanillin wahrzunehmen ist. Nach den ersten 10 Minuten kann man die Flamme auf etwa 10 cm nähern.

Die Sublimate werden nun mit etwas Aether in ein Reagensglas gespült, der Aether verdampft und der Rückstand kolorimetrisch geprüft. Dazu versetzt man ihn mit Hilfe einer in Zehntel cm<sup>3</sup> eingeteilten Messpipette vorsichtig mit so viel Bromwasser, dass ein bleibender Geruch nach Brom auftritt. Meistens genügen 0,1—0,3 cm<sup>3</sup>. Durch Einblasen von Luft kann man den Ueberschuss von Brom grossenteils entfernen, um weniger Ferrosulfat zu benötigen. Man setzt nun vorsichtig 1%ige Eisenvitriollösung zu. Sobald das überschüssige Brom reduziert ist, entsteht bei Anwesenheit von Vanillin eine blaugrüne Färbung, die bei weiterem, sorgfältigem Zusatz noch bis zu einem Maximum zunehmen kann. Die gebrauchten Mengen Bromwasser und Eisenvitriollösung notiert man sich auf. Nun führt man eine Reaktion mit reinem, am besten sublimiertem Vanillin aus. Von einer wässrigen Lösung, welche im cm<sup>3</sup> 1 mg Vanillin enthält, nimmt man je nach Bedarf etwa 0,1—0,3 cm<sup>3</sup> und führt damit die Reaktion aus, indem man sich wieder die verwendeten Flüssigkeitsmengen aufnotiert. Bei ganz geringen Vanillinmengen verwendet man auch von einer 10 Mal verdünnteren Vanillinlösung einige Zehntel cm<sup>3</sup>. Nun verdünnt man entweder den Typ oder die von dem Branntwein stammende Farblösung so weit mit Wasser, bis sie der andern Lösung in der Farbstärke gleich ist. Aus dem Vanillingehalt des Typs und dem Flüssigkeitsvolumen der beiden Lösungen lässt sich der Vanillingehalt des Sublimates leicht berechnen. Er ist  $V = \frac{F \cdot T}{F_T}$  wobei V = mg Vanillin im Sublimat,

F = Flüssigkeitsmenge der zu untersuchenden Lösung,

$T$  = Vanillingehalt des Typs in mg,

$F_T$  = Flüssigkeitsmenge des Typs.

Da man nur die Hälfte des Vanillins im Sublimat erhält, so ist der Vanillingehalt im Liter Branntwein, unter der Voraussetzung, dass 100 cm<sup>3</sup> verarbeitet worden sind:  $V = 20 \cdot \frac{F \cdot T}{F_T}$ .

#### *Zusammenfassung.*

Die Methode des schweizerischen Lebensmittelbuches zum Nachweis des Vanillins in Spirituosen ist unzureichend.

Zur sichern Beurteilung sind quantitative Vanillinbestimmungen notwendig.

Eine Bestimmungsmethode unter Verwendung der Sublimation und einer kolorimetrischen Bestimmung im Sublimat wird angegeben.

Vanillinmengen bis etwa 0,1 mg im Liter können aus dem Holz der Fässer stammen. Auch die minimale Vanillinmenge, welche im Wein selbstvorkommt, stammt aus derselben Quelle. Sie gelangt aber so gut wie gar nicht in das Destillat. Erst grössere Mengen, vielleicht von 0,2 oder 0,5 mg an, nachgewiesen durch den Geruch, wo möglich durch mikroskopische oder gar makroskopische Beobachtung von Kristallen und bestimmt nach der *Mærk'schen* Farbenreaktion, lassen auf künstlichen Zusatz von Vanillin schliessen.